

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088253

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00
B29C 45/00
C08J 5/00
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 83/04
// B29K 23:00
B29K 25:00
B29K 27:06
B29K 33:04
B29K 63:00
B29K 67:00
B29K 71:00
B29K 77:00
B29K 81:00

(21)Application number : 2000-279009

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 14.09.2000

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

(54) NON-HALOGEN FLAME-RETARDANT POLYMER MOLDED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-halogen flame-retardant polymer molded body having high flame retardancy, impact resistance and quality stability from a polymer composition comprising a polymer and a non-halogen flame-retardant.

SOLUTION: The non-halogen flame-retardant polymer molded body is obtained by molding a polymer composition, comprising at least one polymer selected among polystyrenic, polyphenylene ether-based, polyolefinic, polyvinyl chloride-based, polyamide-based, polyester-based, polyphenylene sulfide-based, polyepoxy-based and polymethacrylate-based polymers and a non-halogen flame-retardant, with its melt viscosity lowered by dissolving carbon dioxide therein. The non-halogen flame-retardant polymer molded body is obtained particularly by injecting a molten polymer composition having its melt viscosity lowered by dissolving carbon dioxide into a mold cavity in a state pressurized by carbon dioxide in advance to a pressure higher than the pressure at which foaming is not brought about at a flow front of the molten polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-88253
(P2002-88253A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-279009 (P2000-279009)

(22) 出願日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非ハロゲン難燃重合体成形体

(57) 【要約】

【課題】 重合体と非ハロゲン難燃剤からなる重合体組成物から、高度な難燃性、耐衝撃性及び品質安定性を有する非ハロゲン難燃重合体成形体を提供する。

【解決手段】 ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリエポキシ系、ポリメタクリレート系重合体から選ばれる1種以上の重合体と、非ハロゲン難燃剤とからなる重合体組成物に二酸化炭素を溶解させることにより、熔融粘度を低下せしめて成形することにより、得られたことを特徴とする非ハロゲン難燃重合体成形体、とりわけ二酸化炭素を溶解して熔融粘度を低下させた該熔融重合体組成物を、あらかじめ金型キャビティを熔融重合体のフローフロントで発泡が起きない圧力以上に二酸化炭素で加圧状態にして、金型キャビティに射出することにより、得られたことを特徴とする非ハロゲン難燃重合体成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリエポキシ系、ポリメタクリレート系重合体から選ばれる1種以上の重合体と、非ハロゲン難燃剤とからなる重合体組成物に二酸化炭素を溶解させることにより、熔融粘度を低下せしめて成形することにより、得られたことを特徴とする非ハロゲン難燃重合体成形体。

【請求項2】 二酸化炭素を溶解して熔融粘度を低下させた該熔融重合体組成物を、あらかじめ金型キャビティを熔融重合体のフローフロントで発泡が起きない圧力以上に二酸化炭素で加圧状態にして、金型キャビティに射出することにより、得られたことを特徴とする請求項1記載の非ハロゲン難燃重合体成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃重合体成形体に関する。更に詳しくは、特定の加工法により、重合体と非ハロゲン難燃剤とからなる重合体組成物から得られる、高度な難燃性、優れた耐衝撃性、品質安定性を有する非ハロゲン難燃重合体成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 重合体は、ガラス、金属に比較して、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、重合体の易燃性のためにその用途が制限されている。重合体の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を重合体に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、更に高度な難燃化技術の開発と共に、環境上の問題や機械的性質の低下のない技術開発が強く望まれている。このような背景で非ハロゲン難燃剤を用いた難燃性重合体成形体が開発されているが、重合体または非ハロゲン難燃剤の加工時での熱分解を抑制するために、低温成形可能な加工技術が求められている。

【0003】 また米国特許第4990595号明細書には、超臨界ガス存在下でポリカーボネート等の二種以上の樹脂を熔融し、少なくとも10%粘度が低減するまで十分に混合後、ガスを含まない樹脂の粘度以上になるまで冷却し、圧力を開放することにより高度に分散した樹脂混合物の製造方法が開示されている。また、WO98/52734号パンフレットには、二酸化炭素を熱可塑性樹脂の射出成形時に吹き込み、低温で熔融成形可能な射出成型法が開示されている。しかしながら、上記両公報には非ハロゲン難燃剤を含有した重合体組成物の成形に対しては開示されていないだけでなく、卓越した難燃性が発現することは示唆さえされていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち卓越した難燃性と優れた品質安定性を有する難燃性重合体成形体を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは卓越した難燃性重合体成形体を鋭意検討した結果、重合体を、特定の加工方法で加工することにより、驚くべきことに品質の安定性と難燃性が飛躍的に向上可能であることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリエポキシ系、ポリメタクリレート系重合体から選ばれる1種以上の重合体と、非ハロゲン難燃剤とからなる重合体組成物に二酸化炭素を溶解させることにより、熔融粘度を低下せしめて成形することにより、得られたことを特徴とする非ハロゲン難燃重合体成形体、とりわけ二酸化炭素を溶解して熔融粘度を低下させた該熔融重合体組成物を、あらかじめ金型キャビティを熔融重合体のフローフロントで発泡が起きない圧力以上に二酸化炭素で加圧状態にして、金型キャビティに射出することにより、得られたことを特徴とする非ハロゲン難燃重合体成形体を提供するものである。

【0006】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の成形体は、(A)重合体と(B)非ハロゲン難燃剤とからなる重合体組成物を特定の加工を施して得られた難燃重合体成形体である。成形体の難燃性または強度、あるいは成形体の光沢、外観、物性の向上を図るためには、重合体または非ハロゲン難燃剤の加工時での熱分解を抑制することが重要であり、そのためには、低温成形可能な加工技術が必要となる。ここで、(A)と(B)とからなる重合体組成物に二酸化炭素を溶解させることにより、熔融粘度を低下せしめて成形することが重要である。中でも特に、上記重合体組成物に二酸化炭素を溶解させない時のせん断熔融粘度に対して、二酸化炭素を溶解させることにより、せん断熔融粘度を10%以上低下せしめることが好ましい。二酸化炭素を熔融重合体に溶解させることにより、成形中のみ二酸化炭素が可塑剤として作用し、成形後成形品は変形せずに二酸化炭素が大気中に放散するため、重合体性能を変えずに熔融重合体の粘度を低減し、成形を容易にできることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 本発明において(A)は、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリエポキシ系、ポリメタクリレート系重合体から選ばれる1種以上の重合体であれば、熱可塑性または熱硬化性であっても良いし、あるいは樹脂またはゴム系重合体であっても良い。特にその中

でも熱可塑性樹脂またはゴム系重合体が好ましい。ここで、特に好ましい(A)としては、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエポキシ系、ポリオレフィン系等の重合体である。上記好ましい(A)としてのポリスチレン系重合体は、ゴム変性スチレン系重合体及び/またはゴム非変性スチレン系重合体であり、特にゴム変性スチレン系重合体単独またはゴム変性スチレン系重合体とゴム非変性スチレン系重合体からなることが好ましく、(B)と均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。このような重合体の例としては、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ABS重合体(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS重合体(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES重合体(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0008】ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が-30℃以下であることが好ましく、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレ共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム(E₃PD₃M)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。また、(A)としてのゴム変性スチレン系重合体の成分として必要に応じて、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単

量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0009】ゴム変性スチレン系重合体におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲内では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更には、ゴム変性スチレン系重合体のゴム状重合体の粒子径は、0.1~5.0 μ mが好ましく、特に0.2~3.0 μ mが好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。ゴム変性スチレン系重合体の分子量の尺度である重合体部分の還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、30℃測定:マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトン)は、0.30~0.80dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。上記ポリスチレン系重合体の中でも、特に耐熱性、耐油性が要求される場合は、結晶性のスチレン系重合体であるシンジオタクチックスチレン系重合体が好ましい。

【0010】前記好ましい(A)としてのポリフェニレンエーテル系重合体は、主鎖に芳香環を有するポリエーテルであり、具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、前記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。前記好ましい(A)としてのポリアミド系重合体は、脂肪族または芳香族ポリアミド系重合体であり、例えば6,6-ナイロン等の、ジカルボン酸とジアミドとの縮合体または6-ナイロン等のカプロラクタムの開環重合体等が好ましい。前記好ましい(A)としてのポリエステル系重合体は、脂肪族または芳香族ポリエステル系重合体であり、例えばポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の、ジカルボン酸とジアルコールまたはジフェノールとの縮合体が好ましい。

【0011】前記好ましい(A)としてのポリエポキシ

系重合体は、脂肪族または芳香族ポリエステル系重合体であり、あるいは熱可塑性または熱硬化性重合体であり、例えばエピクロロヒドリンとビスフェノールAとの熱可塑性縮合体が好ましい。前記好ましい(A)としてのポリオレフィン系重合体は、エチレン系樹脂またはプロピレン系樹脂が好ましく、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂(ブロック、ランダムを含む)等が挙げられる。中でも特に好ましいポリオレフィン系重合体は、ゴム状重合体を含有し、エチレン・ α -オレフィン共重合体等の架橋性ゴム状重合体とポリオレフィンとからなる部分的または完全に架橋された熱可塑性重合体であり、例えば架橋剤、架橋助剤の存在下に動的に架橋することにより製造することができる。

【0012】本発明における(B)は、リン、窒素、硫黄、無機系難燃剤である。上記リン系難燃剤として、有機リン系、赤リン系、無機リン系難燃剤からなる。本発明における(B)のリン系難燃剤の有機リン系難燃剤の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ピホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。ここで、特に有機リン化合物として、芳香族系リン酸エステル単量体、芳香族系リン酸エステル縮合体が好ましい。前記(B)において、リン系難燃剤の一つの赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0013】前記(B)において、リン系難燃剤の一つの無機リン系難燃剤は、ポリリン酸アンモニウムまたはそれと窒素化合物との複合難燃剤、または、フォスファゼン系化合物であり、特に芳香族基を有する、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有する化合物であることが好ましく、例えば環状フォスファゼンまたは

直鎖状フォスファゼンが挙げられる。フォスファゼンの中でも、前記(A)重合体との相溶性の観点から、置換基としてフェニル基、クレジル基、キシリル基、ビスフェニル基等の芳香族基を含有する。具体的には、フェノキシプロポキシフォスファゼン、ジフェノキシフォスファゼン、フェノキシアミノフォスファゼン、フェノキシフルオロアルキルフォスファゼン等であり、これらのフォスファゼン化合物はクロロフォスファゼンをアルコール類またはフェノール類で置換することにより製造される。前記(B)としての窒素系難燃剤は、トリアジン骨格含有化合物が代表的であり、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、メラム、メレム、メロン(600°C以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BTレジン を挙げることができるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0014】前記(B)としての硫黄系難燃剤は、例えば、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩、芳香族スルホンイミド金属塩、あるいはスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等の芳香族基含有重合体の芳香環に、スルホン酸金属塩、硫酸金属塩、リン酸金属塩、ホウ酸金属塩あるいは上記酸のアンモニウム塩、フォスフォニウム塩等が結合した、ポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩等の硫黄系難燃剤である。このような硫黄系難燃剤は、特に重合体がポリカーボネートである場合には、燃焼時に脱炭酸反応を促進して難燃性を向上させる。更にポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩では、自らスルホン酸金属塩が燃焼時に架橋点となり炭化被膜形成に大きく寄与する。そして、前記(B)としての無機系難燃剤は、有機珪素系化合物、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の金属粉、そしてホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよ

い。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0015】前記(B)としての無機系難燃剤の中でも、有機珪素系化合物が好ましく、シリコンまたは有機シリケート等で代表されるポリオルガノシロキサンである。ポリオルガノシロキサンは、性状からオイル、樹脂、ゴムに分類される。オイルは直鎖状のポリジオルガノシロキサンであり、樹脂は単官能の $R_3SiO_{1/2}$ で表されるM単位、二官能の R_2SiO で表されるD単位、三官能の $RSiO_{3/2}$ で表されるT単位、四官能の SiO_2 で表されるQ単位、アルコキシまたはアリーロキシを含有した $R(RO)SiO_{2.0}$ (X単位)、 $(RO)_2SiO_{3.0}$ (Y単位)の構造単位を組み合わせることができる、分岐構造を含有した直鎖状ポリオルガノシロキサンまたは三次元網状構造を有するシリコン樹脂であり、ゴムは高分子量タイプのゴム状直鎖状のポリジオルガノシロキサンの加硫体等である。その他のポリオルガノシロキサンとしては、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリル基等で変性した変性ポリオルガノシロキサン、またはポリカーボネート(PC)ーシリコン共重合体、アクリルゴムーシリコン複合体等がある。本発明において、好ましい有機珪素系難燃剤の一つの直鎖状のポリジオルガノシロキサンは、中でも芳香族基を含有し、JIS-K2410規定の25℃における動粘度が10センチストークス以上であることが好ましく、より好ましくは100センチストークス以上、更に好ましくは1000センチストークス以上である。

【0016】本発明において、もう一つの好ましい有機珪素系難燃剤は、分岐構造を含有したポリオルガノシロキサン(分岐シリコン)または三次元網状構造を有するシリコン樹脂(架橋シリコン樹脂)である。このようなシリコンは、 $RSiO_{1.0}$ (T単位)及び/または $RSiO_{1.0}$ (D単位)からなり、必要に応じて、 $R_3SiO_{0.5}$ (M単位)、 $SiO_{2.0}$ (Q単位)、 $R(RO)SiO_{2.0}$ (X単位)、 $(RO)_2SiO_{3.0}$ (Y単位)を含有しても良い。ここで、Rは炭素数1~20の炭化水素であり、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基が好ましく、特にメチル基とフェニル基を含有するものが好ましい。フェニル基が10重量%以上含有する場合には、耐水性、熱安定性、芳香族系樹脂との相溶性が向上する。本発明において(B)は、(A)100重量部に対して、0.01~100重量部が好ましく、更に好ましくは0.1~50重量部、最も好ましくは1~20重量部である。本発明において更に高度な難燃性を必要とする場合には、必要に応じて繊維状難燃剤、チャー形成剤から選ばれる難燃剤(C)を配合することができる。

【0017】上記(C)としての繊維状難燃剤は、火種

の滴下防止のために用いられる難燃剤であり、添加時もしくは加工時に繊維状となる。その具体例として、アラミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、フッ素系樹脂等が上げられる。上記アラミド繊維は、平均直径が1~500 μm で平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。前記繊維状難燃剤としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500 μm で平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400℃の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。前記繊維状難燃剤としてのフッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0018】前記(C)としてのチャー形成剤は、ノボラック樹脂等が好ましく、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られるフェノールノボラック樹脂が特に好ましい。本発明における前記(C)の添加量は、(A)100重量部に対して、0.001~100重量部が好ましく、更に好ましくは1~50重量部、最も好ましくは、3~20重量部、極めて好ましくは、5~15重量部である。本発明において、必要に応じて、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アルコール、金属石鹸、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトンから選ばれる一種または二種以上の離型剤または流動性向上剤としての加工助剤(D)を配合することができる。

(D)の量は、(A)100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部、更に好ましくは、0.5~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0019】本発明において、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、活性種捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤(E)を配合することができる。

(E)の量は、(A)100重量部に対して、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは、0.1~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。本発明の難燃重合体成形体は、重合体組成物に二酸化炭素を溶解させない時のせん断溶融粘度に対して、二酸化炭素を溶解させることにより、せん断溶融粘度を10%以上

低下せしめて製造する。製造法の一つとして具体的には、二酸化炭素を溶解して熔融粘度を低下させた熔融重合体組成物を、あらかじめ金型キャビティを熔融重合体のフローフロントで発泡が起きない圧力以上に二酸化炭素で加圧状態にして、金型キャビティに射出する方法である。本発明において、成形体を製造する前に、前もって重合体組成物を製造し、引き続き二酸化炭素を導入して上述の加工方法により成形体を製造することが好ましい。前もって重合体組成物を製造する方法としては、例えば (A) と (B) を直接混合し押出機で熔融混練する方法、または (A) をまず熔融し、次いで (B) を添加し、同一押出機で熔融混練する方法、あるいは (B) を配合したマスターバッチを製造した後、上記マスターバッチと、(A) とを混練する方法等がある。

【0020】本発明において、前記 (A) 重合体組成物に二酸化炭素を溶解させる方法として、次の二つの方法が好ましい。一つは、あらかじめ粒状や粉状の重合体を二酸化炭素雰囲気中に置き二酸化炭素を吸収させて、成形機に供給する方法で、二酸化炭素の圧力や雰囲気温度、吸収させる時間により吸収量が決まる。この方法では、可塑化時に重合体が加熱されるに従って重合体中の二酸化炭素の一部が揮散するため、熔融重合体中の二酸化炭素量はあらかじめ吸収させた量よりも少なくなる。このため、成形機のホッパなど重合体の供給経路も二酸化炭素雰囲気にすることが望ましい。他の方法は、成形機のシリンダ内で重合体を可塑化するとき、または可塑化した重合体に二酸化炭素を溶解させる方法で、成形機のホッパ付近を二酸化炭素雰囲気にしたリ、スクリュウの中間部や先端、シリンダから可塑化重合体に二酸化炭素を注入する。スクリュウやシリンダの中間部から二酸化炭素を注入する場合には、注入部付近のスクリュウ溝深さを深くして、重合体圧力を低くすることが好ましい。また、二酸化炭素を注入後、重合体中に均一に溶解、分散させるため、スクリュウにダルメージや混練ピンなどのミキシング機構を付けたり、重合体流路にスタティックミキサを設けることが好ましい。射出成形機としては、インラインスクリュウ方式でもスクリュブリブラ方式でも使用できるが、スクリュブリブラ方式は、重合体を可塑化する押出し機部分のスクリュウデザインや二酸化炭素の注入位置の変更が容易であることから、特に好ましい。前記 (A) 重合体組成物中の二酸化炭素は、重合体組成物が固化した後に成形品を大気中に放置すれば徐々に大気中に放散する。放散により成形品に気泡を生じることはなく、放散後の成形品の性能は本来熱可塑性樹脂が有するものと変わらない。

【0021】本発明ではあらかじめ金型キャビティを、重合体充填中に熔融重合体のフローフロントで発泡が起きない圧力以上にガスで加圧状態にして、射出成形する。キャビティに封入するガス圧力は、成形品表面に発泡模様が生じない最低圧力であれば良く、一工程に使用

するガスの量を最小限に押さえ、金型キャビティのシールやガス供給装置の構造を簡単にするためにもガス圧力は低い方が好ましい。ガス圧力が 15 MPa を越えると金型を開こうとする力が無視できなくなったり、金型キャビティのシールが難しくなるなどの問題が生じやすい。金型キャビティに圧入するガスとして、空気や窒素をはじめとして、(A) 重合体に対して不活性な各種ガスの単体あるいは混合物が使用できるが、熱可塑性樹脂への溶解度の高い二酸化炭素、炭化水素およびその一部水素をフッ素で置換したものなどが好ましく、二酸化炭素は金型表面状態の成形品への転写性を向上させる効果が高く、特に好ましい。(A) 重合体に非晶性樹脂を用い、キャビティを二酸化炭素で加圧する場合、特願平 9-236763 号、特願平 10-46903 号明細書に示したように、キャビティ内ガス圧力を高めた方が、良好な転写性が得られるため、高度な転写性が要求される場合には、成形機の型締め力や金型のシール性能に応じ、可能な限りガス圧力を高めることが望ましい。金型キャビティ内のガスの、二酸化炭素含有量は高い方が好ましく、80 容量%以上が特に好ましい。ガスは各種温度のガスが使用できる。大気温度のガスは勿論、加熱ガスも良好に使用できる。加熱ガスの場合、二酸化炭素を溶解し易い液体の気化物と二酸化炭素の混合ガスは良好に使用できる。

【0022】本発明では二酸化炭素を 0.2~3 重量%溶解した (A) 重合体組成物と、他の熱可塑性樹脂を逐次または同時に金型キャビティに射出する成形法も良好に使用できる。二酸化炭素を 0.2~3 重量%溶解した (A) 重合体組成物を射出し、次いで二酸化炭素を含有しない他の熱可塑性樹脂を射出して金型キャビティを満たす射出成形法は特に良好に使用できる。他の熱可塑性樹脂は (A) 重合体組成物と、同種の熱可塑性樹脂で二酸化炭素含量が異なる場合、分子量が異なる場合、また別種の熱可塑性樹脂である場合、更に二酸化炭素含量が異なる場合などであり、この組み合わせは適宜選択できる。(A) 重合体組成物に二酸化炭素を配合することで熔融粘度を低下させ、他の熱可塑性樹脂の均一な表層と、(A) 重合体組成物の内核からなる複合射出成形品が得られる。他の熱可塑性樹脂に耐熱性、耐化学薬品性、物理的性質などに優れた熱可塑性樹脂を使用することで、表層を他の熱可塑性樹脂で被覆し、成形品性能を向上させることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

(1) 熔融樹脂中の二酸化炭素量

金型キャビティに射出する熔融樹脂中の二酸化炭素量を直接測定することは難しいため、二酸化炭素を含む樹脂

を用いて射出成形した成形直後における成形品の重量と、成形品をガラス転移温度よりも約 30℃低い熱風乾燥機中に 24 時間以上放置し、成形品中に含まれていた二酸化炭素量が放散して一定になった成形品の重量の差を、金型キャビティに射出する溶融樹脂中の二酸化炭素量とした。

テスト条件：

ロングダイ長 16 mm

ショートダイ長 0.25 mm

ダイエントリー角 180 deg

また、二酸化炭素を含む樹脂については、射出成形機ノズルの穴を直径 1 mm、長さ 5 mm とし、せん断速度が約 1000 sec⁻¹ となるフリーバージをおこない、フリーバージに必要なシリンダ内樹脂圧力を、二酸化炭素を含まない樹脂と比較して、せん断溶融粘度を求めた。

(3) 難燃性

UL-94 に準拠した VB (Vertical Burning) 法により、自己消火性の評価を行った。(1/8 インチ厚み試験片)

(4) アイゾット衝撃強度

ASTM-D256 に準拠した方法で測定した。(23℃、Vノッチ付き 1/4 インチ厚み試験片)

【0024】(5) 押出安定性 (品質の安定性)

溶融押出機を用い、樹脂組成物を 10 時間連続溶融押出しを行い、1 時間毎に得られた組成物のアイゾット衝撃強度を測定し、その平均強度に対する最大変化率 (%)

(表 1~5 ではアイゾット変化率 (%) と略記する) から連続生産性 (品質の安定性) を評価した。実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(イ) 非ハロゲン難燃剤

(a) 有機スルホン酸金属塩

UCB 日本 (株) 製、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム (S1 と称する)

(b) 1, 3-フェニレン ビス (ジフェニルホスフェート)

大八化学工業 (株) 製、レゾルシン由来の芳香族縮合リン酸エステル [商品名 CR733S (P1 と称する)]

(c) ビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート)

大八化学工業 (株) 製、[商品名 CR741 (P2 と称する)]

(d) 1, 3-フェニレン ビス (ジキシリルホスフェート)

大八化学工業 (株) 製、[商品名 PX200 (P3 と称する)]

(e) 赤リン

燐化学工業 (株) 製、[商品名 ノーバエクセル (P4 と称する)]

(f) ポリリン酸アンモニウム

* (2) せん断溶融粘度

二酸化炭素を含まない樹脂については、ROSAND 社のキャピラリーレオメーターを用い、溶融温度 250℃、せん断速度 1000 sec⁻¹ の条件でせん断溶融粘度 (Pa·s) を求め、流動性の尺度とした。

ロングダイ直径 1 mm

ショートダイ直径 1 mm

チッソ (株) 製、[商品名 テラージュ (P5 と称する)]

(g) フェノキシフオスファゼン

公知の方法で合成されたフェノキシフオスファゼン (P6 と称する)

(h) 水酸化マグネシウム

協和化学工業 (株) 製、[商品名 キスマ (MOH と称する)]

(i) メラミンシアヌレート

20 日産化学工業 (株) 製、[商品名 MC610 (M1 と称する)]

(j) ポリオルガノシロキサン

公知の技術、例えば『シリコンハンドブック』[日刊工業新聞社 伊藤邦雄編集 (1990)] の第 17 章シリコン製造法に従って、直鎖 (D 型) メチルフェニルシリコン (S1 と称する)、分岐・架橋型 (D/T 型) メチルフェニルシリコン (S2 と称する)、分岐・架橋型 (T 型) メチルフェニルシリコン (S3 と称する) を得た。

30 【0025】(ロ) 難燃助剤

ポリテトラフルオロエチレン

ダイキン工業 (株) 製、(PTFE と称する)

(ハ) 重合体

以下のように括弧内に略記した。

(a) ナイロン 6, 6 (PA66)

東レ (株) 製

(b) ナイロン 6 (PA6)

東レ (株) 製

(c) ポリエチレンテレフタレート (PET)

40 帝人 (株) 製

(d) ポリブチレンテレフタレート (PBT)

公知の方法で合成されたポリブチレンテレフタレート

(e) 熱可塑性エポキシ樹脂：エピクロルヒドリン-ビスフェノール A 縮合体 (EP)

大日本インキ化学工業 (株) 製

(f) ゴム変性ポリスチレン (HIPS)

旭化成工業 (株) 製 [ポリブタジエン/ポリスチレン

(10/90：重量比) 商品名 スタイロン (HIPS と称する)]

50 (g) ABS 樹脂 (ABS)

旭化成工業(株)製〔アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン(24/20/56:重量比)商品名 スタイラックABS (ABSと称する)〕

(h) スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (SEBS)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフテック (SEBSと称する)〕

(i) スチレン-ブタジエン共重合体 (SB)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフブレン (SBと称する)〕

(j) ポリフェニレンエーテル (PPE)

旭化成工業(株)製〔商品名 サイロン (PPEと称する)〕

(k) ポリプロピレン (PP)

日本ポリケム(株)製 (PPと称する)

(l) エチレン-オクテン共重合体 (EO)

デュボンダウエラストマー製〔商品名 エンゲージ (EOと称する)〕

(m) ポリ塩化ビニル (PVC)

信越化学工業(株)製

(n) ポリフェニレンスルフィド (PPS)

公知の方法で合成されたポリフェニレンスルフィド

(o) ポリメチルメタクリレート (PMMA)

旭化成工業(株)製

(p) EO-PP架橋体 (TPV)

但し、上記TPVはEO/PP=50/50(重量比)に有機過酸化物とジビニルベンゼンを用いて二軸押出機で動的に架橋された熱可塑性ポリプロピレンである。

(TPVと称する)

【0026】(成形機)成形機は住友重機械工業製SG 125M-HPを使用し、スクリュはL/P24、直径32mmの2ステージベントタイプとした。ベント部分を二酸化炭素で加圧し、溶融樹脂中に二酸化炭素を溶解させた。ノズルにはニードルタイプのシャットオフタイプのノズルを使用した。

(金型)金型は、成形品形状が正方形のものと長方形のものを用いた。正方形平板金型の製品部は縦横各100mm、厚み2mmである。正方形平板金型の構造については、キャビティ表面は鏡面とし、成形品中心に直径8mmのダイレクトゲートを設け、スプルの長さは58mm、ノズルタッチ部の直径を3.5mmとした。金型のキャビティ外周にはガス供給と開放のための深さ0.05mmのベントスリットとベント、およびベントから金型外に通じる穴を設けてカウンタガス供給装置と接続し、ベントスリットと穴の外周にガスシールのためにOリングを設け、キャビティを気密構造とした。

(カウンタガス供給装置)液化二酸化炭素を充填したボンベを35℃で保温しガス供給源として用いた。ガスはボンベより加温器を通り、減圧弁にて所定圧力に調圧された後、約40℃に保温された内容量1000cm³のガ

ス溜に溜められる。金型キャビティへのガス供給は、ガス溜の下流にある供給用電磁弁を開け、同時に解放用電磁弁を閉じることで行われ、樹脂充填中はガス溜とキャビティはつながっている。樹脂充填が終了すると同時に、供給用電磁弁を閉じ、解放用電磁弁を開けることでガスを金型外に解放する。

【0027】(実施例1、比較例1)ヘンシェルミキサーで、表1記載の組成物(重量部)を混合し、引き続きバレル中央部に注入口を有した二軸押出機(40mmφ、L/D=47)を用いて、240℃の温度条件で10時間連続溶融押出を行った。スクリュとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリュを用いた。このようにして得られた組成物から以下の条件でシリンダー設定温度250℃、金型温度80℃にて射出成形により成形体を作製し、評価を行った。即ち、上記組成物である樹脂を熱風乾燥機中で120℃で5時間乾燥し、ベント部二酸化炭素圧力5MPa、スクリュ回転数150rpmで可塑化した。そして、金型表面温度80℃の正方形平板金型で、二酸化炭素を用いたカウンタプレッシャ成形をして、樹脂充填に必要な成形機シリンダー内樹脂圧力を測定した。樹脂充填時間0.5秒、カウンタ圧力1MPaの場合、充填必要圧力は211MPaであった。樹脂充填後、シリンダー内圧190MPaで5秒間保圧し、20秒間冷却した後に成形品を取り出した。成形品は、表面に発泡模様がなく透明な成形品であった。また射出成形後の成形品の重量減少から求めた可塑化溶融樹脂中の二酸化炭素量は0.5重量%であった。(実施例1)

一方、ベント部分に二酸化炭素を供給せず、実施例1と同様に、樹脂充填に必要な成形機シリンダー内樹脂圧力を測定した。カウンタ圧力なしで、充填必要圧力は235MPaであった。(比較例1)

実施例1、比較例1の溶融樹脂について、せん断溶融粘度測定用成形機ノズルを用いてフリーページをおこなない、二酸化炭素によるせん断溶融粘度の低減量を求めたところ、12%であった。上記詳細の結果を表1に記載した。

【0028】(実施例2~3、比較例2)表2記載の組成物に変更し、かつ二酸化炭素の導入量を制御して溶融粘度の低下率を10%、30%に変更すること以外、実施例1、比較例1と同様の実験を繰り返した。その結果を表2に記載した。

(実施例4~39)表3~5記載の組成物に変更し、かつ二酸化炭素の導入量を制御して溶融粘度の低下率を15%に変更すること以外、実施例1、比較例1と同様の実験を繰り返した。その結果を表3~5に記載した。

【0029】

【表1】

15
表 1

		実施例	比較例
		1	1
組成物	(A) HIPS (重量部)	80	
	(B) P1 (重量部)	10	
CO ₂ 吸収圧力 (MPa)		5.0	0
溶融樹脂中CO ₂ 量 (重量%)		0.50	0
せん断溶融粘度の低下率 (%)		12%	0 (基準)
樹脂充填必要圧力 (MPa)		211	235
難燃性		◎	△
押出安定性:アイゾットの変化率 (%)		5	65

難燃性 : ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 △ 40秒以上で自己消火
 × 全焼

* 【0030】
【表2】

10

*
表 2

		比較例	実施例	
		2	2	3
組成物	(A) PPE (重量部)	99		
	(B) S1 (重量部)	1		
せん断溶融粘度の低下率 (%)		0 (基準)	10	30
難燃性		×	○	◎
押出安定性:アイゾットの変化率 (%)		85	10	5

難燃性 : ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 △ 40秒以上で自己消火
 × 全焼

【0031】

※ ※【表3】
表 3

		実施例											
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
組成物	(A) ABS (重量部)	85											
	(B) 空 (重量部)	15											
	種類	P2	P3	P4	P5	P6	MOH	M1	P2/M1 =1/1	P3/M1 =1/1	P4/M1 =1/1	P5/M1 =1/1	P5/MOH =1/1
せん断溶融粘度の低下率 (%)		15%											
難燃性		○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
押出安定性:アイゾットの変化率 (%)		8	7	6	5	5	4	4	6	4	3	8	4

難燃性 : ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 × 全焼

【0032】

40 【表4】

表 4

		実施例										
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
組成物	(A) 量(重量部)	95										98
	種類	PA66	PA6	PET	PBT	EP	HIPS	ABS	SEBS	SB	PPE	PP
	(B) P3(重量部)	5										2
	(C) PTFE(重量部)	0	0.1	0	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0	0	0
せん断熔融粘度の低下率(%)		15%										
難燃性		○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
アイソット衝撃強度(J/m)		150	140	410	400	380	90	80	420	80	380	420
押出安定性:アイソットの変化率(%)		6	5	5	8	4	6	7	4	4	5	4

難燃性: ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 × 全焼

【0033】

* *【表5】

表 5

		実施例											
		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
組成物	(A) 量(重量部)	93											
	種類	EO	PVC	PPS	PMMA	PBT/PPE =1/1	PPE/HIPS =1/1	EP/HIPS =1/1	EP/PPE =1/1	TPV	PPE		
	(B) 量(重量部)	7											
	種類	P6									S1	S2	S3
	(C) PTFE(重量部)	0									0.1	0.1	0.1
せん断熔融粘度の低下率(%)		15%											
難燃性		○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
アイソット衝撃強度(J/m)		120	450	410	230	320	460	100	250	350	440	220	260
押出安定性:アイソットの変化率(%)		6	6	4	7	6	5	6	7	5	3	5	3

難燃性: ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 × 全焼

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、特定の加工法により、重合体と非ハロゲン難燃剤からなる重合体組成物から、高度な難燃性、耐衝撃性及び品質安定性を有する非ハロゲン難燃重合体成形体が提供される。本発明の成形体は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレーヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム(メカシャーシ)、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード

※ード、タイプ、ECR、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インストールメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

ターマード(参考)

C08K 5/00

C08K 5/00

C08L 83/04

C08L 83/04

// B29K 23:00

B29K 23:00

25:00

25:00

27:06

27:06

33:04
63:00
67:00
71:00
77:00
81:00

33:04
63:00
67:00
71:00
77:00
81:00

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA12X AA13 AA13X
AA15 AA15X AA20 AA20X
AA21X AA22 AA22X AA33
AA33X AA41 AA42 AA45
AA46 AA51 AA54 AA55 AA67
AA77 AB06 AB07 AB08 AB09
AB10 AB18 AB21 AB25 AB26
AB27 AC14 AC15 AC19 AE07
BB05 BC07
4F206 AA03 AA13 AA15 AA21 AA24
AA29 AA32 AA34 AB05 AB15
4J002 BB031 BB121 BB141 BB151
BC031 BC122 BD041 BG051
BN061 BN121 BN141 BN151
BP021 BP031 CC182 CD051
CF061 CF071 CH071 CH072
CL011 CL031 CN011 CP022
CP032 CP052 CP092 CP102
CP162 CP172 DA056 DA076
DA086 DA096 DA106 DA116
DE066 DE076 DE086 DE096
DE106 DE116 DE126 DE136
DE146 DE236 DE246 DE266
DE286 DH056 DJ016 DK006
EU186 EV256 EW016 EW046
EW066 EW136 EW146 EW156
EW176 FB076 FB266 FD132
FD136 FD160